

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316026

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 57/075		2115-4H	C 0 7 C 57/075	
51/50		2115-4H	51/50	
67/62			67/62	
69/54			69/54	
// C 0 7 D 211/94			C 0 7 D 211/94	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-131766 ✓

(22) 出願日 平成8年(1996)5月27日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 三根 法興

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 世木 徹

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸及びそのエステルの重合防止方法

(57) 【要約】

【課題】 (メタ) アクリル酸及びそのエステルの製造工程における重合をほぼ完全に抑制することのできる重合防止方法の提供。

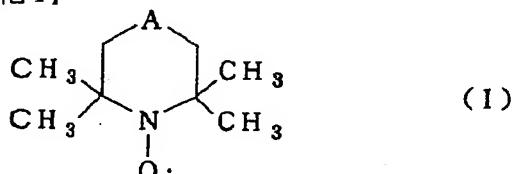
【解決手段】 重合防止剤としてN-オキシル化合物及びリン化合物を併用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合防止剤として、N-オキシ化合物及びリン化合物を併用することを特徴とする（メタ）アクリル酸及びそのエステルとの重合防止方法。

【請求項2】 N-オキシ化合物として、一般式（I）

【化1】



（式中、Aは、CH₂、CHOH、C=O、CHOCOCH₃又はCHNHCOCH₃を示す）で表わされる2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル類を用いる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 リン化合物として、一般式（II）

【化2】



（式中、R、R'及びR''は、炭素数1～10のアルキル基、アリール基又は炭素数1～6のアルキル基を有するアルコキシ基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい）で表わされる化合物を用いる請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 式（II）のリン化合物として、一般式（III）

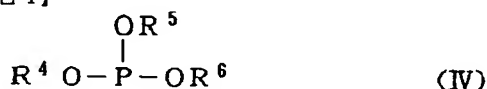
【化3】



（式中、R¹、R²及びR³は、炭素数1～10のアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい）で表わされるホスフィン化合物を用いる請求項1ないし3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 式（II）のリン化合物として、一般式（IV）

【化4】



（式中、R⁴、R⁵及びR⁶は、炭素数1～6のアルキル基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい）で表わされる亜リン酸エステルを用いる請求項1ないし3のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、（メタ）アクリル

酸及びそのエステルの重合防止方法に関する。詳しくは、本発明は、N-オキシ化合物及び特定のリン化合物を併用することにより（メタ）アクリル酸及びそのエステルの重合を防止する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】（メタ）アクリル酸及びそのエステルは光や熱によって自然重合し易い性質を持つことは一般に知られている。従って、（メタ）アクリル酸及びそのエステルについては、保存中の重合を防止するため種々の重合防止剤が単独或いは数種組合わされてモノマー中に添加されている。

【0003】一方、気相接触反応により（メタ）アクリル酸を製造する際の蒸留工程においては、（メタ）アクリル酸の水溶液を共沸分離塔で蒸留するため共存する水、酢酸、アルデヒド類のために（メタ）アクリル酸の重合が極めて起こり易くなっており、蒸留中にポリマーが発生して蒸留塔の運転ができなくなるというトラブルが発生する。そして、この場合、保存中のモノマーの重合を防止する重合防止剤を通常量使用しても重合を防止することができず、このため、（メタ）アクリル酸の製造工程における重合防止方法についても従来からいろいろ提案されている。

【0004】例えば、特公昭54-3853号公報には、有機溶媒中で酸素含有ガスを用いてメタクロレインからメタクリル酸を製造する際の重合抑制剤として、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル又は2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを用いる方法が提案されている。また、特公昭58-46496号公報には2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-オキソピロリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル等の化合物を用いる方法が提案されている。更に、特開平6-345681号公報には、アクリル酸及びアクリル酸エステル類の重合防止方法として2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル類、ハイドロキノン類及びフェノチアジンの併用を、また、特開平8-48650号公報には、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル等のN-オキシ化合物と、マンガン塩化合物、銅塩化合物、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン化合物及びニトロソ化合物等との併用による重合防止方法について提案がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者等が、上記先行技術について追試を行ったところ、これらの方法ではモノマーの蒸留工程における重合を完全に抑制することはできないことが判明した。本発明の課題は、（メタ）アクリル酸及びそのエステルについて従来技術より優れた重合防止方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、これまで報告の無いN-オキシル化合物とリン化合物の併用により、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルの重合抑制効果が発現されることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、重合防止剤としては、N-オキシル化合物及びリン化合物を併用することの特徴とする(メタ)アクリル酸及びそのエステルの重合防止方法、にある。以下、本発明の方法について詳細に説明する。

【0008】

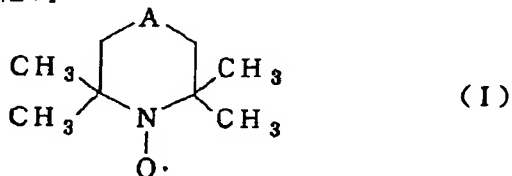
【発明の実施の形態】

(1) N-オキシル化合物

本発明に用いられるN-オキシル化合物として好ましいものは、式(I)

【0009】

【化5】



(式中、Aは、CH₂、CHOH、C=O、CHOCOCH₃、又はCHNHCOCH₃を示す)で表わされる2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル類である。

【0010】式(I)の化合物の具体例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセチルピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトアミドピペリジン-1-オキシル等が挙げられる。この中、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソピペリジン-1-オキシルが好ましい。これらの化合物は単独でも、或いは二種以上組合わせて使用することもできる。N-オキシル化合物の添加量は、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルに対して、通常、5~1000重量ppm、好ましくは、50~500ppmの範囲より選ばれる。

【0011】(2) リン化合物

本発明に用いられるリン化合物として好ましいものは、式(II)で表わされる化合物である。

【0012】

【化6】

(3)

特開平9-316026

4

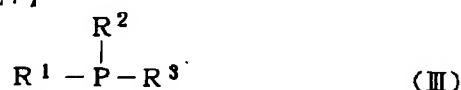


(式中、R、R'及びR''は、炭素数1~10のアルキル基、アリール基又は炭素数1~6のアルキル基を有するアルコキシ基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい)

【0013】式(II)の化合物の具体例としては、式(III)のホスフィン化合物と式(IV)の亜リン酸エステルが挙げられる。

【0014】

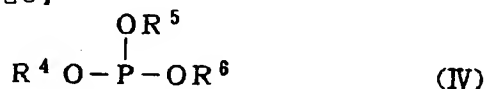
【化7】



(式中、R¹、R²及びR³は、炭素数1~10のアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい)

【0015】

20 【化8】



(式中、R⁴、R⁵及びR⁶は、炭素数1~6のアルキル基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい)

【0016】式(III)のホスフィン化合物の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリ-i-プロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリ-i-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等が挙げられる。この中、トリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィンが好ましい。

【0017】また、式(IV)の亜リン酸エステルの具体例としては、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリ-n-プロピル、亜リン酸トリ-i-プロピル、亜リン酸トリ-n-ブチル、亜リン酸トリ-i-ブチル、亜リン酸トリヘキシル等が挙げられる。この中、亜リン酸トリエチルが好ましい。

【0018】これらのリン化合物は、単独でも、或いは混合して使用することもできる。リン化合物の添加量は、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルに対して、通常、10~5000重量ppm、好ましくは、50~1000ppmの範囲より選ばれる。本発明の重合禁止剤組成物は従来公知の重合禁止剤、例えば、ヒドロキノン、メトキシキノ、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン等と組合わせて使用することもできる。しかし、フェノチアジン、酢酸銅、ジアルキルジチオカルバミン酸銅塩、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシーピペリジン等とは、特に、N-オ

キシル化合物との相性が悪く、重合を促進する傾向にあるので好ましくない。

【0019】(3) 重合防止方法

本発明の重合防止方法は、ビニル化合物の中でも特に重合し易い(メタ)アクリル酸及びそのエステルに好適に用いることができる。アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等が適用対象として挙げられ、メタクリル酸エステルとし

ては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等が適用対象として挙げられる。
【0020】重合防止方法としては、例えば気相接触酸化反応により(メタ)アクリル酸を製造する場合について説明すると、(メタ)アクリル酸の精留塔、(メタ)アクリル酸と溶剤の分離塔、(メタ)アクリル酸と酢酸等の軽沸分との分離塔等の諸蒸留工程、アクロレインやメタクロレイン等の軽沸分のストリッパー等の蒸留操作を含む諸工程において、前記重合防止剤を(メタ)アクリル酸と共存させればよい。

【0021】本発明の重合防止方法は、前記二成分の重合防止剤を前記諸工程において添加すればよく、添加方法については特に限定されない。即ち、固体又は粉体等の形で直接添加してもよいし、或いは他の有機溶媒の溶液として添加してもよい。また、添加時期についても特に制限はなく、各成分を個別に、或いは同時に、例えば一つの溶液の形で添加してもよい。また、本発明の重合禁止剤組成物は分子状酸素と併用することにより、重合禁止効果が更に向上し、製造装置の長期運転が可能となる。分子状酸素としては、酸素ガスそのものでもよいし、窒素等の不活性ガスに希釈したものを用いてもよいが、経済的には空気を用いる方法が好ましい。分子状酸素の供給方法については、エアバブリング等により(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルに直接混入させてもよいし、或いは他の溶媒に溶解した状態で間接的に供給してもよい。蒸留塔やストリッパーの塔底、或いはリボイラーからガス状で供給するとエアバブリングを簡単に製造工程に組み込むことができる。分子状酸素は、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルの蒸留蒸気量に対して0.05~1容量%程度供給するのが望ましい。

【0022】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り実施例に限定されるものではない。

【0023】実施例1

塔底部が500mLガラス製フラスコで、塔頂部に留出管を備え、中央部に原料供給管を備えた充填塔を用いてアクリル酸水溶液の共沸分離を行った。供給原料として

は、プロピレンの気相接触酸化反応によって得られた粗製アクリル酸を水で吸収した組成をモデル的に調製したものをを用いた。即ち、アクリル酸51.5重量%、酢酸=2.5重量%、水=46.0重量%とし、更に、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシル及びトリフェニルホスフィンをそれぞれアクリル酸に対し150ppm及び300ppm添加した。この原料液を蒸留塔へ270mL/時の量を供給した。また、共沸剤としてトルエンを用いて還流液として循環させながら蒸留を行った。操作条件は、塔底温度=90℃、塔頂温度=50℃、塔頂圧力=180Torrで行った。また、空気を塔底部よりキャピラリー管より300N-mL/時(0.15容量%)の量で供給した。定常状態での塔底抜き出し液の組成は、アクリル酸=89.7重量%、酢酸=3.7重量%、水=0.3重量%、トルエン=6.3重量%であった。8時間の運転時間において塔内でポリマーは全く発生しなかった。

【0024】実施例2

実施例1の方法において、重合禁止剤として、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジーン-1-オキシル及びトリフェニルホスフィンをそれぞれ200ppm及び300ppm添加した以外は同様に行った結果、塔底フラスコ部に僅かにポリマーらしきものが生成した以外は全くポリマーの生成は認められなかった。

【0025】実施例3

実施例1の方法において、重合禁止剤として、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシル及び亜リン酸トリエチルをそれぞれ150ppm及び300ppm添加した以外は同様に行った結果、ポリマーの生成は全く認められなかった。

【0026】実施例4

実施例1の方法において、重合禁止剤として、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシル、トリフェニルホスフィン、及び、ハイドロキノンそれぞれ100ppm、300ppm、及び800ppm用いた以外は同様に行った結果、ポリマーの生成は全く認められなかった。

【0027】比較例1

実施例1の方法において、重合禁止剤として2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシルのみを150ppm用いた以外は同様に行った結果、充填剤からフラスコの首部にかけて少量のポリマーの生成が認められた。

【0028】比較例2

実施例1の方法において、重合禁止剤としてトリフェニルホスフィンのみを300ppm用いた以外は同様に行った結果、充填剤からフラスコの首部にかけて相当量のポリマーの生成が認められた。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、重合防止剤としてN-

(5)

特開平9-316026

7

オキシル化合物とリン化合物とを併用することにより
(メタ) アクリル酸及びそのエステル製造工程におけ

8

る重合をほぼ完全に抑制することができる。